



ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND ITS PRODUCTION**Publication number:** JP10330983 (A)**Also published as:****Publication date:** 1998-12-15 GB2325673 (A)**Inventor(s):** SANO KYOJI; MIYAMAE KAZUO; YAMADA MASAKI; MANABE HISATOKU US6231742 (B1)**Applicant(s):** FUKUDA METAL FOIL POWDER**Classification:**

- international: *H05K1/09; C25D1/04; C25D3/38; H01M4/64; C25D1/04; H05K1/09; H05K1/09; C25D1/04; C25D3/38; H01M4/64; C25D1/04; H05K1/09; (IPC1-7): C25D1/04; H01M4/64; H05K1/09*

- European: *C25D3/38*

Application number: JP19970141217 19970530**Priority number(s):** JP19970141217 19970530**Abstract of JP 10330983 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an electrolytic copper foil having high Vickers hardness and excellent in thermal stability by carrying out electrolysis by the use of a copper sulfate electrolytic solution acidified with sulfuric acid, to which specific amounts of oxyethylene-type surfactant, chloride, glue, and nitrogen-containing organic compound are added, by using an anode composed of insoluble electrode and a rotary type cylindrical metallic cathode. **SOLUTION:** An insoluble electrode of titanium or lead, coated with platinum group element, is used as an anode, and a rotary type cylindrical metallic cathode of stainless steel, etc., is disposed in a manner to be opposed to the anode.; The part between the anode and the cathode is filled with a copper sulfate electrolytic solution acidified with sulfuric acid, containing, as additives, (0.1 to 1.0) g/l of oxyethylene-type surfactant, (50 to 250) mg/l of chloride such as hydrochloric acid, (1 to 10) mg/l of glue or gelatin, and (1 to 10) mg/l of nitrogen-containing organic compound such as α -naphthoquinoline. Then, D.C. electrification is applied between both electrodes to deposit copper on the surface of the cathode. The resultant deposited copper is peeled off by rotating the cathode. By this method, the electrolytic copper foil, containing 80 to 400 ppm chlorine and having 180 to 320 Vickers hardness at 25 deg.C and \geq 150 Vickers hardness after heat treatment at 220 deg.C for 30 min, can be continuously obtained.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

Family list**3 application(s) for: JP10330983 (A)****1 Copper foil formed from electrolyte containing nitrogen-containing organic compound****Inventor:** SANO YASUSHI ; MIYAMAE KAZUO (+2) **Applicant:** FUKUDA METAL FOIL POWDER [JP]**EC:** C25D3/38**IPC:** H05K1/09; C25D1/04; C25D3/38; (+6)**Publication info:** GB2325673 (A) — 1998-12-02

GB2325673 (B) — 2002-04-10

2 ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND ITS PRODUCTION**Inventor:** SANO KYOJI ; MIYAMAE KAZUO (+2) **Applicant:** FUKUDA METAL FOIL POWDER**EC:** C25D3/38**IPC:** H05K1/09; C25D1/04; C25D3/38; (+12)**Publication info:** JP10330983 (A) — 1998-12-15**3 Electrolytic Copper foil and process for producing the same****Inventor:** SANO YASUSHI [JP] ; MIYAMAE KAZUO [JP] (+2) **Applicant:** FUKUDA METAL FOIL POWDER [US]**EC:** C25D3/38**IPC:** H05K1/09; C25D1/04; C25D3/38; (+10)**Publication info:** US6231742 (B1) — 2001-05-15

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330983

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁸
 C 2 5 D 1/04
 H 0 1 M 4/64
 H 0 5 K 1/09

識別記号
 3 1 1

F I
 C 2 5 D 1/04
 H 0 1 M 4/64
 H 0 5 K 1/09

3 1 1
 A
 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-141217
 (22) 出願日 平成9年(1997)5月30日

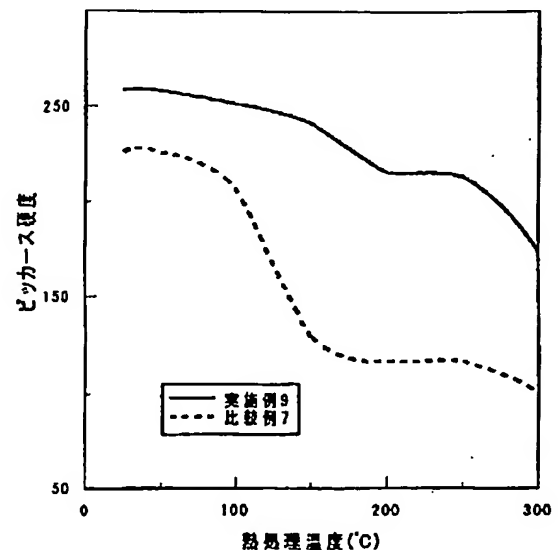
(71) 出願人 000239426
 福田金属箔粉工業株式会社
 京都府京都市下京区松原通室町西入中野之町176番地
 (72) 発明者 佐野 恭司
 大阪府高槻市松ヶ丘2丁目21-1
 (72) 発明者 宮前 和雄
 京都府京都市伏見区醍醐岸ノ上町13-9
 (72) 発明者 山田 勝紀
 京都府京都市山科区栗栖野打越町18-12
 (72) 発明者 真鍋 久徳
 京都府京都市山科区栗栖野華ノ木町7

(54) 【発明の名称】 電解銅箔及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高いピッカース硬度を特徴とし、その熱安定性に優れた塩素含有量80～400ppmの二次電池用電極集電材及び印刷回路用の電解銅箔と、その製造方法の提供。

【解決手段】 硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて電解銅箔を製造する方法において、硫酸酸性硫酸銅電解液に添加剤として、オキシエチレン系界面活性剤 0.1～1.0g/l；塩化物50～250mg/l；膠またはゼラチン 1～10mg/l；含窒素有機化合物1～10mg/lを添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 25℃でのビッカース硬度が180～320の範囲であり、220℃で30分間の熱処理を行ったときのビッカース硬度が150以上の電解銅箔。

【請求項2】 塩素を80～400ppmの範囲で含有する請求項1に記載の電解銅箔。

【請求項3】 白金族元素を被覆したチタンまたは鉛の不溶性電極を陽極とし、これに対向する回転式円筒型金属陰極の両極間に硫酸酸性硫酸銅電解液を満たし、この両極間に直流通電することによって、陰極表面に銅を析出させるとともに、回転式円筒型金属陰極を回転させ、その表面の析出銅を引き剥がすことによって、連続的に電解銅箔を得る方法において、硫酸酸性硫酸銅電解液にオキシエチレン系界面活性剤0.1～1.0g/l；塩化物50～250mg/l；膠またはゼラチン1～10mg/l；含窒素有機化合物1～10mg/lを添加剤として用いることを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池用電極集電材及び印刷回路用の電解銅箔とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電解銅箔は工業的には次のようにして製造する。白金族元素を被覆したチタン又は鉛の不溶性電極を陽極とし、これに対向する陰極にステンレス又はチタンの回転式円筒型金属陰極を使って、両極間に硫酸銅と硫酸の電解液を満たす。この両極間に直流通電することによって、陰極表面に銅を析出させるとともに、陰極である回転式円筒型金属陰極を回転させ、陰極表面の析出銅を引き剥がすことによって連続的に電解銅箔を得ることが出来る。

【0003】一般的に硫酸銅及び硫酸の2成分からなる電解液から析出した電解銅箔の粗面と呼ばれる電着終了点側には正常な箔厚を越える異常析出銅が存在し致命的な欠陥箔となり、表面はざらつき、ピンホールも存在する。またこの様にして得られた電着銅は電着起点側から電着終了点側に向かって成長する柱状晶組織を示す。このような粗面側の異常析出やピンホールを改善する目的で膠またはゼラチンを0.1～10mg/l；塩化物を0.5～100mg/lを硫酸酸性硫酸銅電解液中に添加するのが一般的である。しかし、この添加剤系では高い硬度を持つ電解銅箔を得ることができず、粗面の形状はピラミッド状の山を呈し、粗度は高い。近年、電解銅箔の主な用途である銅張積層板においては回路のファインパターン化が進むとともに絶縁層間が薄くなる傾向にある。このため銅箔にはより薄くかつ粗面側粗度の低いことが求められている。また銅張積層板の製造時には熱による樹脂の膨張や収縮などにより銅箔にストレスが加わり、回路の断線や印刷回路板の反りやねじれを引き起こす。このような問

題を解決するためには、高温時の伸び率の高い銅箔を使用すれば良いことが知られている。

【0004】また銅張積層板の積層時には銅箔面が互いに擦れあうことによって傷が生じる。これは、銅張積層板の製造過程におけるプレス成型時の加熱によって銅が再結晶して、銅箔の硬度が低下し、続く積載工程での擦れによって容易に銅箔表面に傷が発生したり、著しい場合には樹脂基板部分から表面の銅箔が剥ぎ取られる。さらに、近年では多層配線板硬化樹脂には誘電率、誘電損失が小さく、高い耐熱性を有する樹脂材料が使用されてきており、一般にこれら樹脂を使って多層配線板を成型する際には高い成型温度を必要とし、また半田フロー時の耐熱性の観点からも銅箔には高温時に十分な熱間伸び率を示しつつも、再結晶による硬度の低下の小さいことが望ましい。

【0005】一方、二次電池用電極集電材としてはすでに圧延銅箔が多く使用されており、この分野における電解銅箔の占有する割合は少ない。この理由としては次のような点が掲げられる。

(1) 一般の電解銅箔には根元的に表裏の粗さの差が存在し、電池特性が表裏で異なるためにその差を考慮しなければならない。

(2) 電解銅箔は圧延銅箔に比較して弾性に乏しく、薄箔化するとしわが入りやすい。

(3) 屈曲性に劣る。

等が挙げられ、二次電池用電極集電材として電解銅箔を使用するにはこれらの欠点を克服しなければならない。しかし、電解銅箔は圧延銅箔の製品幅が約600mmに制限されるのに対して2倍以上の広幅化が可能であり、しかも圧延銅箔が薄箔化するとピンホールが発生しやすくなるのに対して、そのような不具合は発生しにくく、工業的生産上、薄箔化には有利である。このような利点は、電極集電材として電解銅箔を使用すれば、電池活物質の塗工工程の大幅な効率化に大きく寄与するとともに、薄箔化を進めることにより電池の軽量化やエネルギー密度の増大及び電池製造コストの低減に大きく貢献できる。そこで、二次電池用電極集電材として電解銅箔を使用するには、前記の欠点を克服することは言うまでもなく、さらには電池活物質との密着性に寄与する、投錨効果を発揮する両面粗化面や、電池発熱時の熱膨張に対応して高温時に高い伸び率を示すことや、移動体通信機器や電気自動車等への二次電池の使用を考えれば、振動に耐える高い機械的強度を持つ薄い箔であることが望ましい。このように電解銅箔の各利用分野において薄箔化や粗面側の粗度の低いことが求められている。しかし、従来からの製造方法により製造した電解銅箔は硬度が低く傷が付きやすく、しかも抗張力が低いために薄箔化するとしわが入りやすく取り扱いが非常に困難になり、また粗面側の粗度は高く、光沢面側との粗度の差が大きいなどの問題があった。

【0006】一般にチオ尿素や塩化物を含む硫酸酸性硫酸銅電解液から電析した銅は電着直後の硬度や抗張力が高いが、これら機械的特性の熱安定性に欠け、室温で容易に一次再結晶が進行して硬度の低下が生じる。一方で高い硬度や抗張力を持つ電解銅箔の製造方法としては、例えば、特開平7-188969号にみられるような非常に低い遊離塩化物濃度（約1.0～約4.5ppm）で製造することも一つの方法と言える。しかしこの方法では、原材料として使用する廃電線材等に混入する塩化物や、水道水を使用することによる塩素の電解液系への混入が避けられない。一方でこのような塩化物の混入を阻止することを目的に、(1)原材料の純化やイオン交換水の使用 (2)可溶性陽極の使用、などの方法を考えることができる。しかし原材料の純化をする事は工程の増加を招き、また可溶性陽極を使用することは箔の厚みを幅方向、長手方向で均一に制御することに煩雑さを伴い、さらには原材料供給の問題などが生じてくる。また可溶性陽極では陽極スライムの問題は避けられず、これが異常析出の原因ともなる。これを防止するためにアノードバッグの使用も考えられるが、このような対策は電流効率の低下を招く。このように低い遊離塩化物濃度で高い抗張力を持つ箔を製造することには問題が多く、これらの問題を解決しようとするれば多大の設備投資と生産性の低下を招き、結果として製品のコストを上昇させることになる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】既述のとおり従来の添加剤を用いることによって、高いピッカース硬度を維持しながら熱安定性に優れた電解銅箔の製造はできない。また一方でこのような特性を具備した電解銅箔の製造を目的に、極めて低く、狭い範囲で塩化物濃度を管理することには困難を要しこのような低塩素濃度下では異常析出が発生しやすくなる。またこのような方法を採用すれば設備面にも多大の投資を必要とし結果的に製品のコストを引き上げることになる。そこで、硫酸酸性硫酸銅電解液中の塩化物濃度範囲を拡大して、高い硬度でありかつ優れた熱安定性を示すことを具備した電解銅箔の製造できることが望まれる。本発明では、従来から使用されている塩化物を含む硫酸酸性硫酸銅電解液において、オキシエチレン系界面活性剤0.1～1.0g/l；塩化物50～250mg/l；膠またはゼラチン1～10mg/l；含窒素有機化合物1～10mg/lを添加した電解液を用いて銅箔を製造すれば、ピッカース硬度の熱安定性に優れた電解銅箔が製造可能なことを見いだした。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は高いピッカース硬度とその熱安定性に優れた電解銅箔を製造しようとするものであって、25℃でのピッカース硬度が180～320の範囲であり、220℃で30分間の熱処理を行ったときのピッカース硬度が150以上であり、塩素含有量80～400ppmの範囲にある電解銅箔である。25℃でのピッカース硬度

が180以下の場合には220℃で30分間の熱処理後に、150以上のピッカース硬度を維持することが出来ず、銅張り積層板の積載時の擦れによって銅箔に傷が付きやすくなる。一方で、ピッカース硬度が320を越えるような電解銅箔では耐折性が著しく低下して非常に脆くなる。銅箔中の塩素含有量が80ppm以下では220℃で30分間の熱処理によって銅の再結晶が進行しやすくなり150以上のピッカース硬度を維持する事が出来なくなり傷が付きやすくなる。一方で、400ppmを越えるような塩素含有量では電気伝導度が低下する。

【0009】また本発明は、白金族元素を被覆したチタン又は鉛の不溶性電極を陽極とし、これに対向する回転式円筒型金属陰極の両極間に硫酸酸性硫酸銅電解液を満たし、この両極間に直流通電することによって、その表面に銅を析出させるとともに、回転式円筒型金属陰極を回転させ、その表面の析出銅を引き剥がすことによって、連続的に電解銅箔を得る方法において、硫酸酸性硫酸銅電解液にオキシエチレン系界面活性剤0.1～1.0g/l；塩化物50～250mg/l；膠またはゼラチン1～10mg/l；含窒素有機化合物1～10mg/lを添加剤として用いることを特徴とする電解銅箔の製造方法である。前述の添加剤の中でオキシエチレン系界面活性剤と塩化物は析出銅を高硬度化するに非常に重要な役割を果たし、この二者の添加量によって析出銅の特性が決定づけられる。オキシエチレン系界面活性剤と塩化物の組み合わせでも、粗面側の粗さは従来の膠またはゼラチンを含む硫酸酸性硫酸銅電解液から電析させた電解銅箔よりも十分に低い粗度を示す。しかし、より一層の粗面側粗度の低下と光沢化を目的に含窒素有機化合物を添加することにより、粗面の均一化や粗度の低下が達成できた。

【0010】一方、膠またはゼラチンの作用はオキシエチレン系界面活性剤に対して補助的な効果をもたらし、これを併用することによりオキシエチレン系界面活性剤の添加量を抑制することができる。以下、本発明について詳述すれば、ここで言うオキシエチレン系界面活性剤とはポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体、ただしオキシプロピレン部分の平均分子量が2000～4000でかつ全分子中のオキシエチレンの重量比が80wt%以上のもの、ポリエチレングリコール(平均分子量10,000～35,000)、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物(平均分子量15,000以上)などが挙げられる。本発明ではこれら化合物の内、1種類もしくはそれ以上の組み合わせで、その単独又は合計の濃度が0.1～1.0g/lとなるように塩化物が50～250mg/lの範囲で存在する硫酸酸性硫酸銅電解液中に添加する。これら全オキシエチレン系界面活性剤濃度は膠またはゼラチンを併用しない場合には、好ましくはその濃度範囲は0.3～0.8g/lである。また、この濃度が1.0g/lを越えると、膠またはゼラチンの有無にかか

ならず、常態における伸び率が低下し、0.10g/l 未満ではビッカース硬度が180以上の硬度を持つ電解銅箔を得ることが出来ず、そのときの粗面側の粗度は高い。

【0011】塩化物は硫酸酸性硫酸銅電解液中に添加することで容易に塩素イオンと陽イオンに解離しうる化合物でよい。例えば、塩酸、塩化カリウム、塩化ナトリウム等が挙げられる。また、硫酸酸性硫酸銅電解液中の遊離塩化物濃度は硝酸銀水溶液を添加することにより生じる塩化銀の濁度を測定する方法又は塩素イオン濃度の測定によく用いられるフォルンハルト法により測定した。

本発明における塩化物は既述の通り非常に重要な役割を果たし、塩化物濃度が50mg/l未満では、前述のオキシエチレン系界面活性剤濃度が0.1~1.0g/lの範囲で硫酸酸性硫酸銅電解液中に存在していても、得られた銅箔の粗面は条痕状を呈し、非常に脆い。一方、塩化物濃度が250mg/lを越えると常態における伸び率の低下が生じる。

【0012】また、上述のオキシエチレン系界面活性剤と併用して用いる膠またはゼラチンとは、動物の白色結合組織である皮や骨を構成する主要タンパク質(コラーゲン)を加水分解して得られたタンパク質を指し、これらを原料として蛋白質分解酵素により分解し、精製して得られた低分子量水溶性ゼラチンもこれに含まれる。オキシエチレン系界面活性剤と併用する膠またはゼラチンを1~10mg/lの濃度で添加した場合には、0.1g/l以上のオキシエチレン系界面活性剤濃度でも目的とする硬度の高い電解銅箔を得ることができる。これは膠またはゼラチンを併用しない場合には、1種類またはそれ以上の組み合わせのオキシエチレン系界面活性剤濃度の合計が0.3g/l以上で良好な効果を発揮するのに比較すれば明らかにその添加量を低減することができる。

【0013】この様な膠またはゼラチンの効果は、1mg/l未満の添加量ではオキシエチレン系界面活性剤への補助的な効果は発現せず、10mg/lを越えるような濃度では熱時の伸び率に低下をきたす。粗面の微細化を目的に添加する含窒素系有機化合物としては、 α -ナフトキノリン、1,10-フェナントロリン、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン、4,7-ジフェニル-2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン、また複素六員環化合物群としてピリジン、ニコチン酸、トリアジンなどが挙げられる。また、その他の含窒素有機化合物としては、非共有電子対をその構造内に有するような色素または染料も有効であるその一例としては、チオフラビンTやヤーナスグリーンなどが挙げられる。ここに示した含窒素有機化合物は1~10mg/l範囲で添加され、好ましくはその濃度範囲は2~6mg/lである。この場合、含窒素有機化合物の濃度が1mg/l未満では光沢化への効果は無く、また、10mg/lを越えるような濃度では粗さの低下は実現できるものの、光沢化した粗面に曇りを生じるようになる。この様にして調整した硫酸酸性硫酸銅電解液(硫酸銅五水和物280g/l、硫

酸100g/l)を用いて、陽極には不溶性陽極を陰極には回転式円筒型チタン製陰極を使って、電解液温38~60℃、電解電流密度20~50A/dm²の電解条件で造箔すれば、室温でのビッカース硬度が180以上の未処理電解銅箔が得られ、ついで、この未処理銅箔に公知の防錆処理であるクロメート防錆処理を施して二次電池用電極集電材用銅箔を製造した。また、防錆処理の以前に予め未処理銅箔の少なくとも一面に粗面化処理として特公昭45-34245号に示される処理を施し、さらにバリアー処理として特公平2-24037号を施した後に既述の防錆処理を施して二次電池用電極集電材用及び印刷回路用銅箔を製造した。

【0014】

【発明の実施の形態】

【実施例】以下に本発明の実施例を記す。

実施例1~13

硫酸銅五水和物280g/l、硫酸100g/lを含む硫酸酸性硫酸銅電解液に表1に示した添加剤組成となるように各添加剤を調整した。また、表1に示したオキシエチレン系界面活性剤(POE-1またはPOE-2と表記)は、この場合POE-1がポリエチレングリコール(平均分子量 20,000)であり、POE-2がビスフェノールAエチレンオキサイド付加物(例えばCarbowax 20M, 平均分子量 15,000)である。このようにして調整した硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて陽極には不溶性陽極、陰極には回転式円筒型チタン製陰極を使って箔の厚みが所定の厚さになるように回転式円筒型チタン陰極を回転させながら銅を電解析出させ、これを陰極から引きはがすことによって、連続的に未処理銅箔を製造し、公知の防錆処理を施した。この場合の防錆処理であるクロメート処理は浸漬または電解の何れか選択され、このどちらの場合に於いてもクロム付着量は1~10mg/m²である。また、防錆処理の以前に予め少なくとも一面に粗面化処理を行い、さらにバリアー処理を施して、二次電池用電極集電材及び印刷回路用銅箔を製造した。

【0015】機械的特性評価及び粗面粗さ

実施例1~13で得た電解銅箔の常態及び熱時(180℃)の抗張力(kgf/mm²)及び伸び率(%)をIPC規格のIPC-TM-650に基づき、引張試験機を用いて、また耐折性(回)をJIS P 8115に基づき、折り曲げ試験機(曲げ半径0.8mm, 試料幅15mm)を用いて、銅箔硬度は熱処理(220℃, 30分間)の前後においてビッカース硬度計を用いて光沢面側を、粗さ(Ry及びRz(μ m))は光沢面及び粗面側をJIS B 0651, B 0601に基づき、表面粗さ計を用いてそれぞれ測定し、その結果を表2に一括して示した。

【0016】塩素含有量

塩素含有量は供試銅箔を硝酸、硫酸の混酸に溶解し、この溶液に過剰の硝酸銀水溶液を加えて生成した塩化銀沈殿の重量を測定する重量分析法により求めた。塩素含有量の測定結果を表2に示した。

比較例1

表 1 の比較例 1 に示した添加剤組成となるように調整した硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて、実施例と同様の方法で造箔して得られた箔厚 $70\mu\text{m}$ の電解銅箔を実施例と同様の特性項目について評価した結果を表 2 に示した。

比較例 2

表 1 の比較例 2 に示した添加剤組成となるように調整した硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて、実施例と同様の方法で造箔して得られた箔厚 $35\mu\text{m}$ の電解銅箔を実施例と同様の特性項目について評価した結果を表 2 に示した。

比較例 3

表 1 の比較例 3 に示した添加剤組成となるように調整した硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて、実施例と同様の方法で造箔して得られた箔厚 $18\mu\text{m}$ の電解銅箔を実施例と同様の特性項目について評価した結果を表 2 に示した。

比較例 4

表 1 の比較例 4 に示した添加剤組成となるように調整した硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて、実施例と同様の方法で造箔して得られた箔厚 $12\mu\text{m}$ の電解銅箔を実施例と同様の特性項目について評価した結果を表 2 に示した。

比較例 5

表 1 の比較例 5 に示した添加剤組成となるように調整した硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて、実施例と同様の方法で造箔して得られた箔厚 $9\mu\text{m}$ の電解銅箔を実施例と同様の特性項目について評価した結果を表 2 に示した。

比較例 6

箔厚 $9\mu\text{m}$ の圧延銅箔を実施例と同様の特性項目について評価した結果を表 2 に示した。

比較例 7

表 1 の比較例 7 に示した添加剤組成となるように調整した硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて、実施例と同様の方法で造箔して得られた箔厚 $35\mu\text{m}$ の電解銅箔を実施例と同様の特性項目について評価した結果を表 2 に示した。

【0017】以下、本発明の実施例及び比較例について詳述すれば、実施例 1～15 に示したオキシエチレン系界面活性と塩化物を主たる添加剤として硫酸酸性硫酸銅電解液に添加した浴から生成した電解銅箔は高い硬度を有することが確認でき、さらには加熱熱処理後も高い硬度を保持していることが特徴的と言える。しかし一方で硫酸酸性銅電解液中の塩化物濃度またはオキシエチレン系界面活性剤の濃度が低い場合（実施例 14、15）には、電解銅箔は高硬度化するものの、粗面側は条痕状の非常に粗い粗面を呈し抗張力などの機械的特性が評価できな

かった。実施例 1～15 の電解銅箔中には 80ppm 以上の塩素が存在する一方で、比較例 1～5 のようなゼラチンと塩化物を主な添加剤として硫酸酸性硫酸銅電解液に添加した浴から生成した銅箔中には約 50ppm の塩素が存在することが確認できた。また比較例 7 に示した銅箔は非常に低い塩化物濃度の硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて造箔しており、銅箔中の塩素含有量が非常に低い。このような塩素含有量の差は熱安定性の向上に寄与していることが推測できる。そこで実施例 9 に代表されるような塩素を比較的多く含む電解銅箔と、塩素の殆ど無い比較例 7 に代表されるような電解銅箔との間で、硬度の熱処理温度変化を測定し、その結果を図 1 にまた、同様に抗張力の熱処理温度変化を測定し、その結果を図 2 にそれぞれ示した。

【0018】また、本発明により製造した銅箔は高い耐屈曲性を示すことも一つの特徴である。図 3 には実施例 12、比較例 5、比較例 6 について、耐折力の測定荷重依存性を示した。結果からも明らかなように、本実施例による電解銅箔は全測定荷重領域にわたって良好な耐折力を示し、しかも極低荷重領域では圧延銅箔に比較してもより優れた耐折力を示すことが確認できた。実施例 13 は防錆処理の以前に予め未処理銅箔の両面に特公昭 45-34245 号に示された粗化処理を施し、さらに特公平 2-24037 号に示されたバリアー処理を施した後に既述の防錆処理を施した銅箔であり、この銅箔をガラスエポキシ樹脂基材に加熱圧着した後、 1mm 幅の回路をエッチングにより形成して、両面それぞれについて引きはがし強さを測定したところ、粗面側では $105\text{g}/\text{mm}^2$ 、光沢面側では $92\text{g}/\text{mm}^2$ の引きはがし強さを示した。比較例 1～4 は従来のゼラチンと塩化物の組み合わせにより造箔した場合である。実施例の同じ箔厚さと比較すれば常態抗張力や熱時伸び率は低く粗面粗さの粗いことがわかる。一方、光沢面粗さは回転式円筒型金属陰極表面の研磨状態に左右されるために、どのような添加剤を用いようとも粗さに変化はなく、一般に光沢面粗さは粗面粗さよりも小さい。しかし、既に示した実施例の粗面粗さは光沢面粗さとほとんど変わりが無く、両面がほぼ同程度の粗度であるといえる一方で、比較例が示すように従来の方法による電解銅箔では粗面と光沢面で明らかな粗さの差が存在することがわかる。

【0019】

【表 1】

各実施例に於ける添加剤及び電解条件

		添加剤					電解条件	
実施例 または 比較例		POB-1 ⁽¹⁾ (g/l)	POE-2 ⁽²⁾ (g/l)	ゼラチ ン (mg/l)	1,10-フェ ナントロリン (mg/l)	塩化物 (遊離) (mg/l)	電流密度 (A/dm ²)	液温 (°C)
実 施 例	1	0.35	0.05	-	-	70	30	48
	2	0.10	-	2	-	70	30	50
	3	0.10	-	2	-	80	45	50
	4	0.10	-	2	-	80	45	60
	5	0.40	-	-	4	100	30	48
	6	0.40	-	-	4	100	40	48
	7	0.40	-	-	-	200	30	50
	8~13	0.40	-	-	-	80	30	50
	14	0.50	-	-	-	40	30	45
	15	0.20	-	-	-	100	30	45
比 較 例	1,2	-	-	1	-	70	40	38
	3,4,5	-	-	3	-	50	40	38
	7	-	-	-	-	1	40	40

(1) ポリエチレングリコール(平均分子量20,000)

(2) ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物(平均分子量15,000)

【0020】

* * 【表2】

各実施例及び比較例に於ける特性結果

		常物性				熱物性		粗面粗さ		光沢面粗さ		ビッカース硬度 ⁽¹⁾		含有塩素
実施例 または 比較例	膜厚さ (μm)	抗張力 (kgf/mm^2)	伸び率 (%)	耐折力 ⁽²⁾ (回)	抗張力 (kgf/mm^2)	伸び率 (%)	Ry (μm)	Rz (μm)	Ry (μm)	Rz (μm)	熱処理前	熱処理後 ⁽³⁾	(ppm)	
実 施 例	1	35	65	12.0	120	18	11.0	4.0	3.0	3.2	2.8	200	165	130
	2	35	65	10.0	115	18	12.0	5.0	4.0	3.2	2.8	205	170	140
	3	35	74	9.0	105	19	15.0	3.8	2.9	3.2	2.8	266	220	180
	4	35	72	10.0	120	18	12.0	3.6	2.8	3.2	2.8	249	205	185
	5	35	72	11.0	125	19	15.0	2.6	1.8	3.2	2.8	252	205	190
	6	35	77	9.0	130	18	25.0	2.1	1.7	3.2	2.8	295	250	210
	7	35	72	10.0	130	18	11.0	3.0	2.6	3.2	2.8	240	222	250
	8	70	70	14.5	70	17	24.0	3.5	3.2	3.2	2.8	235	210	160
	9	35	68	11.5	120	18	11.5	3.2	2.7	3.2	2.8	258	215	165
	10	18	68	8.0	162	18	9.0	3.0	2.6	3.2	2.8	222	204	160
	11	12	66	6.5	195	18	7.0	3.1	2.9	3.2	2.8	—	—	160
	12	9	64	5.5	230	19	6.0	3.3	2.7	3.2	2.8	—	—	165
	13	12	67	5.5	166	19	6.0	4.0	3.6	3.7	3.4	—	—	160
	14	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	220	120	105
	15	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	210	130	140
比 較 例	1	70	35	11.0	12	20	8.0	8.7	7.9	3.2	2.8	103	95	55
	2	35	35	9.0	102	20	6.0	6.3	5.5	3.2	2.8	95	90	40
	3	18	38	8.5	140	21	2.0	5.0	4.6	3.2	2.8	121	105	50
	4	12	34	5.5	108	15	2.0	5.0	4.6	3.2	2.8	—	—	50
	5	9	41	5.0	82	20	1.0	4.0	3.6	3.2	2.8	—	—	50
	6	9	42	1.2	22	13	7.5	1.0	1.0	1.2	1.8	—	—	<1
	7	35	54	7.0	120	19	23.0	3.9	3.4	3.1	2.7	225	120	<1

(1) 荷重は1.6kgで測定した。

(2) ビッカース硬度は12μm以下の膜厚さでは圧痕の対角長さに対して十分な膜厚さが無いために測定値の信頼性に欠けるため数値を記載していない。

(3) 熱処理は220°C、30分間行った。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば広い塩化物濃度で高い硬 50 度を持つ銅箔を得ることが出来る。また、銅箔内に存在する塩素によって一次再結晶が抑制され、ビッカース硬

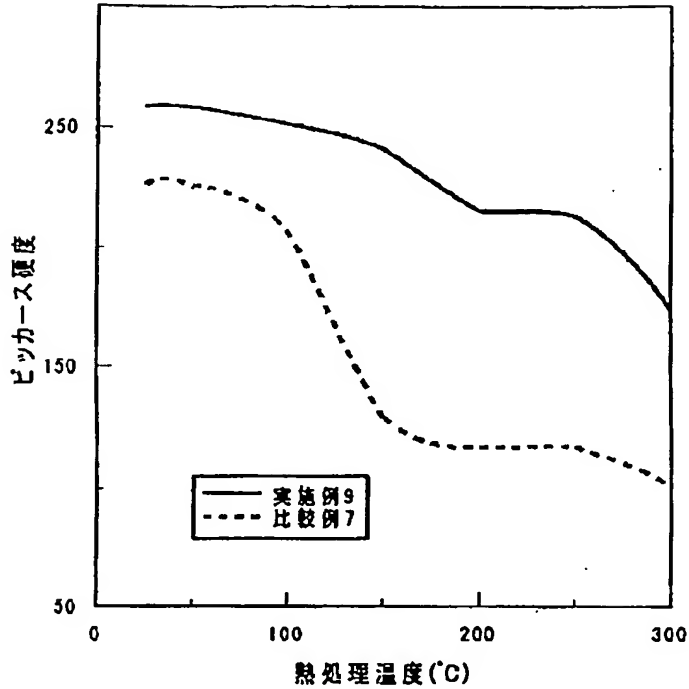
度の優れた熱安定性が発現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 硬度の熱安定性。供試銅箔を各熱処理温度で30分間加熱後、室温に取り出して光沢面側の硬度をピッカース硬度計により荷重5gf、3secの条件で測定した結果を示す。

*

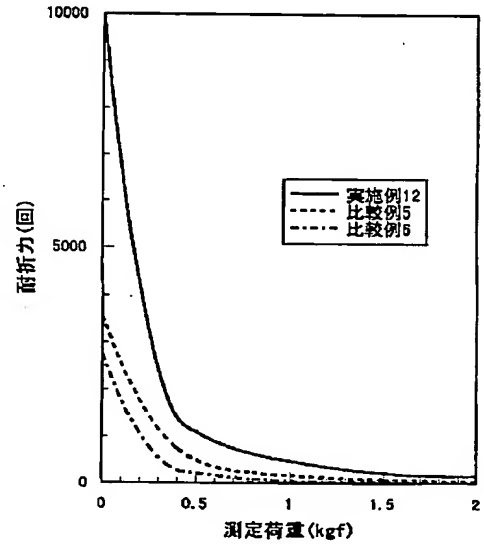
【図1】



* 【図2】 抗張力の熱安定性。供試銅箔を各熱処理温度で30分間加熱後、室温に取り出して、IPC規格のIPC-TM-650に基づき、引張試験機を用いて測定した結果を示す。

【図3】 電解銅箔と圧延銅箔における耐折力の測定荷重依存性。JIS P 8115に基づき、折り曲げ試験機（曲げ半径0.8mm，試料幅15mm）を用いて測定した結果を示す。

【図3】



【図2】

